

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
3 juin 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/046027 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 3/38,
13/02(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050121(22) Date de dépôt international :
14 novembre 2003 (14.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14382 18 novembre 2002 (18.11.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIREET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75321 Cedex 07
Paris (FR).

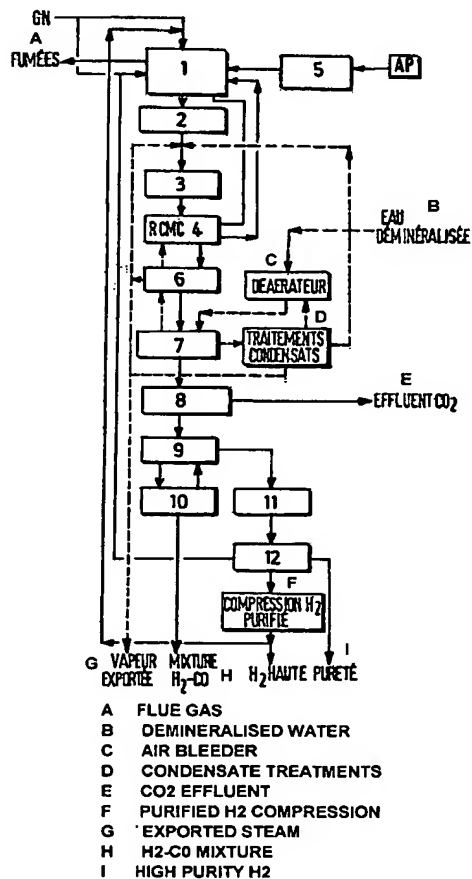
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SUN,
Lian-Ming [FR/FR]; 30, rue de la Fontaine d'Yvette,
F-91140 Villebon sur Yvette (FR). GAUTHIER,
Pierre-Robert [FR/FR]; 95, avenue Jean Jaurès, F-94260
Fresnes (FR). MARTY, Pascal [FR/FR]; 2, passage du
Grand Cerf, F-75002 Paris (FR). DENIS, Catherine
[FR/FR]; 28, rue Edouard Vaillant, F-94500 Champigny
sur Marne (FR). IMBAULT, Raphaëlle [FR/FR]; 4,
passage du Chemin de Fer, F-91400 Orsay (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SYNTHESIS GAS

(54) Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing synthesis gas containing hydrogen and carbon monoxide. The inventive method comprises the following: a step (a) in which a hydrocarbon mixture undergoes pre-reforming; a step (b) in which the pre-reformed mixture resulting from step (a) is reformed in a catalytic ceramic membrane reactor (RCMC) by an oxidising mixture containing oxygen in order to obtain the raw synthesis gas containing hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and water, and an oxygen-depleted mixture; and steps involving the pre-heating of the different fluids used. The invention is characterised in that prior to step (b), the oxidising mixture is brought to a temperature of between 871 °C and 1300 °C and, preferably, a temperature of the order of 1000 °C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone mettant en oeuvre - une étape (a) de pré-reformage d'un mélange d'hydrocarbures, - une étape (b) de reformage, dans un réacteur catalytique à membrane céramique (RCMC), du mélange pré-reformé issu de (a) par une mixture oxydante contenant de l'oxygène pour obtenir du gaz de synthèse brut contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau, et une mixture appauvrie en oxygène, - ainsi que des étapes de préchauffage des différents fluides mis en jeu, caractérisé en ce que préalablement à l'étape (b), on porte la mixture oxydante à une température comprise entre 871°C et 1300°C, de préférence à une température de l'ordre de 1000°C.



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE.

La présente invention concerne un procédé de production de gaz de synthèse, mettant en œuvre une étape de reformage dans un réacteur catalytique à membrane céramique (RCMC).

Le gaz de synthèse, constitué de molécules utilisables dans le raffinage ou la pétrochimie (hydrogène, monoxyde de carbone) et de molécules co-produites (eau, dioxyde de carbone, méthane,...), est généralement produit par reformage d'hydrocarbures (gaz naturel, gaz de pétrole liquéfié ou LPG, naphta, résidus pétroliers) ou de coke ; ce reformage est une oxydation ménagée, l'oxydant étant de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, de l'oxygène ou une mixture contenant au moins deux des oxydants précédents.

Le choix de l'oxydant dépend de la nature des hydrocarbures à reformer, des oxydants disponibles, du ratio H_2/CO requis dans le gaz de synthèse pour satisfaire, après séparation et purification, les besoins du marché local en hydrogène, en monoxyde de carbone ou en mélange des deux constituants (gaz de synthèse pour la synthèse des alcools oxo par exemple).

Lorsque l'oxygène est utilisé comme oxydant (reformage de résidus pétroliers ou de coke, reformage de naphta, ou d'hydrocarbures plus légers lorsque la demande en H_2 est faible), l'oxygène doit être mis à disposition sous pression (10 à $80 \cdot 10^5$ Pa) et avec une pureté élevée (supérieure à 95 %), afin d'éviter une élimination coûteuse des gaz inertes (azote et argon) dans le gaz de synthèse ou dans les procédés situés en aval.

Dans le cas des procédés de reformage à l'oxygène, le coût de l'oxygène représente une part importante du coût total de production des molécules contenues dans le gaz de synthèse. La technologie des réacteurs catalytiques à membranes céramiques (RCMC) permet l'utilisation d'air à basse pression (ou de tout autre mélange ou mixture contenant de l'oxygène) comme source d'oxygène pour le reformage d'hydrocarbures et supprime la nécessité de l'importation (ou de la production) de l'oxygène sous pression sur site.

Dans un réacteur catalytique à membrane céramique (RCMC), un mélange oxydant, aussi appelé mixture oxydante, contenant de l'oxygène, alimente un côté de la membrane céramique et une charge d'hydrocarbures, essentiellement du méthane, alimente l'autre côté de la membrane. La membrane céramique utilisée est un conducteur mixte, à la fois ionique et électronique et a la particularité lorsqu'elle est soumise à une différence de pression partielle

d'oxygène de laisser passer les ions O^{2-} par un mécanisme de diffusion des ions à travers des lacunes d'oxygène contenues dans la structure de la céramique. Ainsi, les molécules d'oxygène sont d'abord ionisées puis les ions diffusent à travers les lacunes d'oxygène ; les ions oxygène sont ensuite dé-ionisés et les molécules d'oxygène réagissent avec les molécules d'hydrocarbures pour générer du gaz de synthèse. La présence d'un catalyseur, par exemple à base de Ni permet une réaction de reformage très rapide et un épuisement quasi total de l'oxygène, côté charge d'hydrocarbures.

La diffusion des ions oxygène à travers les membranes céramiques mixtes n'est effective qu'à température suffisamment élevée, typiquement supérieure à 500 °C et la température de fonctionnement doit être encore plus élevée, typiquement supérieure à 700 °C, ceci pour obtenir un flux d'oxygène important ; les flux des ions oxygène à travers ces membranes céramiques varient en effet fortement avec la température et peuvent avoir une dépendance exponentielle en température, selon la loi d'Arrhénius.

Il y a une grande variété de membranes céramiques conductrices mixtes connues à ce jour, notamment les céramiques de structure perovskite ABO_3 avec des dopants sur les site A et B comme $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$ ou $A_xA'_xA''_{1-x-x'}B_yB'_yB''_{1-y-y'}O_{3-\delta}$ (A, A', A'' étant des éléments des groupes 1,2,3, tels que La, Sr, Ba, et B, B', B'' étant des métaux de transition tels que Fe, Co, Cr, Gd, etc...).

Le réacteur catalytique à membrane céramique peut être de configuration planaire, tubulaire ou monolithique, il est de préférence de configuration tubulaire ou monolithique pour offrir des résistances mécaniques suffisantes. Les membranes céramiques conductrices mixtes peuvent être auto-supportées ou se présenter sur des supports poreux pour obtenir des flux d'oxygène plus élevés.

Une couche de catalyseur peut être déposée côté oxydant pour promouvoir les vitesses d'ionisation des molécules d'oxygène plus importantes.

On connaît de US 6077323 un procédé de production de gaz de synthèse, mettant en œuvre un RCMC dans lequel la charge d'hydrocarbures alimentant le procédé est un mélange d'hydrocarbures gazeux riche en méthane auquel on rajoute éventuellement un ou plusieurs des constituants suivants : eau, dioxyde de carbone, hydrogène, pour constituer le gaz de charge du RCMC. Le mélange d'hydrocarbures gazeux est désulfuré mais non pré-reformé avant d'être introduit

dans le RCMC à une température comprise entre 510 °C et 760 °C, cette température dépendant de la composition du mélange. La mixture oxydante alimentant le RCMC est préchauffée à une température ne dépassant pas celle du gaz de charge alimentant le RCMC de plus de 111 °C. La mixture oxydante sortant du réacteur, appelée aussi mixture appauvrie en oxygène ou mixture appauvrie, présente en sortie du RCMC une température supérieure à celle de la mixture oxydante à l'entrée du RCMC. Le taux de récupération de l'oxygène dans la mixture oxydante alimentant le RCMC (c'est à dire le pourcentage d'oxygène consommé dans le réacteur) est supérieur ou égal à 90 %.

On connaît par ailleurs de US 6048472 un procédé de production de gaz de synthèse, mettant en œuvre un RCMC, différent du précédent en ce que le mélange d'hydrocarbures alimentant le procédé est pré-reformé dans un réacteur adiabatique ou dans un reformeur chauffé avec le gaz de synthèse produit ou dans un reformeur classique avec apport extérieur de chaleur dans un four radiant, et en ce que la mixture oxydante alimentant le procédé est de l'air éventuellement appauvri provenant de la combustion directe de gaz de chauffe dans une chambre de combustion dont la pression est préférablement à une pression inférieure à 0.69 bar (ou 10^5 Pa) eff ou appauvri par mélange avec le gaz de combustion avec excès d'air provenant d'un four radiant.

Cependant, les caractérisations ci-dessus présentent des inconvénients en terme de domaine d'application, de montant d'investissement, de coûts opératoire et de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone, seuls ou en mélange.

Un but de l'invention est de proposer un procédé et sa mise en œuvre pour remédier à ces inconvénients.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé de production de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone mettant en œuvre:

- une étape (a) de pré-reformage d'un mélange d'hydrocarbures,
- une étape (b) de reformage, dans un réacteur catalytique à membrane céramique (RCMC), du mélange pré-reformé issu de (a) par une mixture oxydante contenant de l'oxygène pour obtenir du gaz de synthèse brut contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau, et une mixture appauvrie en oxygène,

- ainsi que des étapes de préchauffage des différents fluides mis en jeu, caractérisé en ce que préalablement à l'étape (b), on porte la mixture oxydante à une température comprise entre 871°C et 1300°C, de préférence à une température de l'ordre de 1000°C.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles:

- le mélange d'hydrocarbures issu de l'étape (a) est porté à une température inférieure d'au moins 111°C à celle de la mixture oxydante.

Ainsi, le préchauffage de la mixture oxydante à une température plus élevée contribue à compenser l'effet endothermique du reformage dans la zone d'entrée du RCMC et à maintenir dans cette zone la température de la membrane à un niveau compatible avec une forte perméabilité et permet de réduire la taille du RCMC et l'investissement correspondant.

- le procédé met en œuvre une étape de désulfuration du mélange d'hydrocarbures préalablement à l'étape (a).

- le mélange d'hydrocarbures est désulfuré, après addition éventuelle d'hydrogène, à une température comprise entre 250°C et 450°C, de préférence à une température de 400°C.

- l'étape (a) est réalisée dans un réacteur catalytique à une température comprise entre 450 et 550°C, ledit réacteur étant de préférence du type adiabatique et le mélange d'hydrocarbures destiné à son alimentation est préchauffé à une température de 500°C.

Ainsi, le procédé peut traiter un mélange pouvant être du gaz naturel, du gaz résiduaire de raffinerie ou de pétrochimie, du gaz de pétrole liquéfié, du naphta, ou tout mélange de ces différentes sources, contenant du méthane et des hydrocarbures plus lourds en toute proportion.

- la mixture appauvrie en sortie de l'étape (b) est à une température inférieure à celle de la mixture oxydante alimentant l'étape (b), et la différence de température est de préférence au moins égale à 75°C.

Ainsi, la mixture oxydante est un vecteur de chaleur au bénéfice du RCMC. Il en résulte un équilibre thermique du RCMC plus favorable, avec une oxydation totale de l'hydrogène et du carbone plus faible, c'est à dire une consommation d'oxygène plus faible, une production d'eau et de dioxyde de carbone plus faible.

Cela permet de réduire la quantité de mixture oxydante alimentant le RCMC et donc le coût opératoire ou d'augmenter la teneur en oxygène dans la mixture appauvrie et de réduire l'investissement. Cela assure l'augmentation à charge donnée des productions de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

- la température du mélange d'hydrocarbures avant l'étape (b) est comprise entre 550 et 760°C, de préférence 650°C, ceci étant fonction de contraintes métallurgiques.

- le gaz de synthèse brut en sortie du RCMC est à une température comprise entre 800°C et 1100°C, et la température de la mixture appauvrie est inférieure à celle dudit gaz de synthèse.

- le procédé met en œuvre des étapes de refroidissement, de séparation et/ ou de purification et/ ou de traitement du gaz de synthèse brut issu de l'étape (b).

Ainsi, le gaz de synthèse brut est refroidi par tout moyen permettant de récupérer la chaleur sensible disponible, et préférentiellement une chaudière pour la production de vapeur d'eau, un échangeur intégrant un catalyseur de reformage. Il est ensuite refroidi par un échange à contre courant avec un ou plusieurs fluides tels que le mélange d'hydrocarbures, de l'eau de chaudière, de l'eau déminéralisée, et éventuellement par échange de chaleur avec les modules de traitement du gaz de synthèse situés en aval. Il est ensuite traité en fonction des spécifications demandées par le marché dans des modules de purification et de séparation de ses différents constituants, tels qu'au moins un module de décarbonatation par lavage, et/ ou au moins un module d'ajustement du ratio H_2/CO par perméation, et/ ou au moins un module de purification d'hydrogène par adsorption sélective.

- la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est obtenue par traitement d'un mélange gazeux oxygéné initial contenant de 10 à 50% molaire d'oxygène.

Le mélange peut aussi contenir de façon non limitative, de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et des inerts tels que l'azote et l'argon. Le mélange peut être notamment de l'air, de l'air enrichi provenant d'unités de production d'azote, du gaz issu de combustions fonctionnant avec un fort excès d'air, du gaz de combustion alimentant une (ou issu de) turbine à gaz, ou un mélange de ces gaz.

-les moyens mis en œuvre pour transférer la chaleur lors de tout ou partie des étapes de préchauffage des différents fluides du procédé comprennent au moins un four de préchauffage utilisant la chaleur contenue dans la mixture appauvrie, et ledit four est également muni d'au moins une postcombustion.

Par les différents fluides du procédé, on entend notamment : de l'eau déminéralisée d'appoint, l'eau de chaudière, le mélange oxygéné initial, le mélange d'hydrocarbures aux différents stades du procédé. Les étapes de préchauffage comprenant aussi les étapes de production et surchauffe de vapeur, ainsi que celles de vaporisation d'hydrocarbures liquides. La post combustion est avantageusement alimentée en gaz de chauffe et éventuellement en gaz oxygéné initial pour satisfaire l'ensemble des besoins de préchauffage, de vaporisation et de chauffage des différents fluides du procédé et pour pouvoir contrôler sa puissance globale indépendamment du fonctionnement du réacteur RCMC.

- la mixture oxydante est obtenue par préchauffage du mélange gazeux oxygéné initial par échange thermique avec la mixture appauvrie dans un four de préchauffage et/ou par combustion directe de gaz de chauffe dit primaire et appauvrissement en oxygène dudit mélange gazeux oxygéné initial dans au moins une chambre de combustion.

Le gaz de chauffe utilisé est préférentiellement le ou les gaz résiduaux générés par les modules de traitement aval du gaz de synthèse brut pouvant être complétés par les modules utilisateurs du gaz de synthèse, et/ ou tout combustible disponible à proximité de l'unité.

- selon un mode de réalisation particulier, le gaz oxygéné initial est tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie d'une turbine à gaz présente sur site, sous une pression inférieure à $2 \cdot 10^5$ Pa (absolus) et à une température comprise entre 500 et 600°C.

- selon une autre variante de l'invention, la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie de la chambre de combustion d'une turbine à gaz associée à l'unité, sous une pression comprise entre 20 et $50 \cdot 10^5$ Pa abs. et à une température comprise entre 1100°C et 1300°C.

- avantageusement, la mixture appauvrie en sortie de l'étape (b) alimente la turbine à gaz pour la co-production d'énergie électrique.
- avantageusement, la mixture appauvrie en sortie de turbine à gaz alimente le four de préchauffage.
- avantageusement, le mélange d'hydrocarbures pré-reformé alimente l'étape (b) à une pression ne différant de plus de 10% de la pression de la mixture oxydante alimentant ladite étape (b).
- selon une autre variante de l'invention, la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est formée par tout ou partie d'un premier gaz de combustion disponible à la sortie d'une première chambre de combustion alimentée par une première fraction de gaz combustible et par un premier gaz oxygéné, par exemple l'air de combustion disponible au refoulement du compresseur d'air d'une turbine à gaz associée.
- avantageusement, la mixture oxydante est disponible sous une pression comprise entre 20 et 50 10^5 Pa abs. et à une température comprise entre 871 et 1100°C.
- avantageusement, le mélange d'hydrocarbures pré-réformé alimente l'étape (b) à une pression qui ne diffère pas de plus de 10% de celle de la mixture oxydante.
- avantageusement la mixture appauvrie en sortie de l'étape (b) est mélangée avec la partie non utilisée du premier gaz de combustion pour alimenter une deuxième chambre de combustion alimentée également par une deuxième partie de gaz combustible.
- avantageusement, le deuxième gaz de combustion issu de la deuxième chambre de combustion est disponible sous une pression comprise entre 20 et 50 10^5 Pa abs. et à une température comprise entre 1100 et 1300°C, indépendante de la température de fonctionnement du RCMC.
- le deuxième gaz de combustion issu de la deuxième chambre de combustion est préférentiellement détendu dans la turbine à gaz pour produire de l'électricité.
- Le gaz de combustion issu de la turbine à gaz alimente avantageusement le four de préchauffage.

-selon une autre variante de l'invention, le gaz oxygéné initial est tout ou partie du gaz résiduaire d'une unité de production d'azote à partir d'air, contenant de 25 à 40% molaire d'oxygène, mis à disposition sous une pression supérieure à $1.6 \cdot 10^5$ Pa abs et à température ambiante.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, d'un procédé de production d'un gaz de synthèse particulier, donné à titre d'exemple non limitatif, description faite en référence à la Figure 1 annexée. Différents exemples de modules de préchauffage pour la mise en œuvre de ce procédé sont aussi présentées – le module de préchauffage étant l'ensemble des moyens de préchauffage des différents fluides mis en jeu. Les descriptions de ces différents exemples sont faites en référence aux Figures 2 à 6 annexées.

La Figure 1 représente schématiquement les différentes étapes d'un procédé pour la production simultanée, à partir de gaz naturel, d'hydrogène à haute pureté et de mixture H_2/CO pouvant être utilisé pour la synthèse d'alcools oxo.

La Figure 2 représente un module de préchauffage comportant essentiellement un four de préchauffage et une chambre de combustion destinés à la mise en œuvre de l'invention

La Figure 3 représente une première variante du module de préchauffage intégrant une turbine à gaz associée.

La Figure 4 représente une deuxième variante d'intégration d'une turbine à gaz pour la mise en œuvre de l'unité de préchauffage selon l'invention.

La Figure 5 représente une troisième variante d'intégration d'une turbine à gaz pour la mise en œuvre de l'unité de préchauffage selon l'invention.

La Figure 6 représente une autre variante du module de préchauffage selon l'invention, utilisant un gaz résiduaire d'une unité de production d'azote présente sur site.

Selon la Figure 1, le mélange d'hydrocarbures alimentant le procédé est constitué par du gaz naturel dit GN, lequel, après addition d'hydrogène, est préchauffé à une température de 400 °C environ dans le module 1 de préchauffage et est désulfuré par un moyen 2 classique comprenant un réacteur d'hydrogénation des composés soufrés et au moins un réacteur d'élimination du sulfure d'hydrogène sur lit d'oxyde de zinc. Après addition de vapeur d'eau, le gaz naturel désulfuré, est préchauffé à une température de 500 °C environ et est

pré-réformé dans un réacteur 3 adiabatique contenant un catalyseur à base de nickel. Le mélange pré-réformé, mélange de méthane, d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau, est préchauffé à 650 °C; il est introduit dans le réacteur 4 - réacteur catalytique à membrane céramique ou RCMC. Les étapes de préchauffage qui, à l'exception de la première d'entre elles, ne sont pas représentées sur la Figure 1, sont réalisées dans le module de préchauffage associé (une représentation de ce module est décrite plus loin avec la figure 2). De l'air dit AP est utilisé comme mélange oxygéné initial, il est comprimé dans un compresseur 5 à une pression suffisante pour compenser les pertes de charge du circuit de mixture oxydante, puis est préchauffé à 1000 °C environ avant d'alimenter le RCMC.. Ce préchauffage est réalisé dans le module de préchauffage associé décrit sur la Figure 2. On obtient la mixture oxydante dite MO, qui est introduite dans le RCMC.

Dans le RCMC, la mixture oxydante MO s'appauvrit en oxygène en cédant une partie de cet oxygène par perméation à travers la membrane céramique. La mixture appauvrie MA disponible en sortie de RCMC est à une température de 925 °C, et présente une teneur résiduelle en oxygène de 2 % environ. La chaleur disponible dans la mixture MA est alors utilisée dans le module de préchauffage.

Un gaz de synthèse brut dit GS, produit du reformage de GN par l'oxygène extrait de la mixture oxydante MO à travers la membrane céramique et par l'eau présente dans le gaz pré-reformé, est obtenu en sortie du RCMC. Le gaz de synthèse GS cède sa chaleur sensible dans une chaudière 6 générant de la vapeur en quantité excédentaire par rapport aux besoins de l'unité. Il est ensuite refroidi en 7 par échange de chaleur avec de l'eau de chaudière et de l'eau déminéralisée, traité dans un module 8 de décarbonatation pour éliminer le dioxyde de carbone, puis passe dans un module 9 de séchage pour éliminer l'eau.

Le gaz GS est alors traité dans un module 10 de perméation pour extraire une partie de l'hydrogène à travers une membrane polymère et ainsi produire un mélange avec un ratio H_2/CO voisin de 1, ratio optimal pour alimenter un réacteur d'hydroformylation et pour la production finale d'alcools oxo.

L'hydrogène récupéré dans le perméat de la membrane polymère est utilisé pour régénérer les adsorbants du module 9 de séchage puis comprimé dans un compresseur 11 pour alimenter un module 12 d'adsorption sélective sur

adsorbants (communément appelée module PSA) qui permet la production d'hydrogène à haute pureté. Le résiduaire du module 12 est utilisé comme gaz de chauffe dans le module de préchauffage.

Le module de préchauffage comporte essentiellement un four de préchauffage et une chambre de combustion, il est maintenant décrit selon plusieurs variantes en référence aux Figures 2 à 6.

La Figure 2 présente un module de préchauffage dans lequel l'air primaire AP destiné à générer la mixture oxydante MO est comprimé dans un compresseur d'air 5 à une pression d'environ $2 \cdot 10^5$ Pa abs, il est préchauffé à environ 450 °C dans le four 101 de préchauffage, il est ensuite surchauffé dans une chambre 102 de combustion à environ 1000 °C par combustion directe de gaz de chauffe constitué préférentiellement du résiduaire combustible du module PSA et d'un appoint de gaz de chauffe disponible sur le site, GC.

Quittant la chambre de combustion à 1000°C, avec une teneur en oxygène de 16 % molaire environ, la mixture oxydante MO alimente le RCMC 4. En sortie du RCMC, à l'issue du reformage, la mixture appauvrie MA est à une température de l'ordre de 925 °C et a une teneur résiduelle en oxygène d'environ 2 % molaire; cela correspond à un taux d'extraction d'oxygène dans le réacteur RCMC de 87,5 %. La chaleur disponible dans la mixture MA, complétée par celle d'une postcombustion utilisant un appoint de gaz de chauffe GC secondaire et un appoint d'air secondaire permet de satisfaire l'ensemble des besoins de l'unité, à savoir notamment :

- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le RCMC 4,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le préreformeur,
- surchauffer de la vapeur avant son utilisation interne ou externe à l'unité,
- préchauffer l'air primaire AP préalablement à son entrée dans la chambre 102 de combustion,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à sa désulfuration,
- préchauffer de l'eau de chaudière.

La présence d'une postcombustion dont le fonctionnement utilisant du gaz de chauffe et de l'air secondaire est dissocié du RCMC permet de satisfaire l'ensemble des besoins de préchauffage de l'unité et de contrôler le four de préchauffage 101 indépendamment du RCMC.

La Figure 3 présente une variante du module de préchauffage dans laquelle tout ou partie de l'air primaire AP destiné à générer la mixture oxydante MO est remplacé par tout ou partie de l'effluent disponible à la sortie d'une turbine 201 à gaz, sous une pression inférieure à 210^5 Pa abs, à une température comprise entre 450° et 700°C et qui contient typiquement entre 10 et 15 % d'oxygène. L'effluent de la turbine à gaz est ensuite surchauffé dans la chambre de combustion 202 associée à environ 1000 °C par combustion directe de gaz de chauffe constitué préférentiellement du résiduaire combustible du module PSA et d'un appoint de gaz de chauffe disponible sur le site, GC.

Quittant la chambre 202 de combustion à 1000°C, avec une teneur en oxygène comprise entre 7 et 12% molaire environ, la mixture oxydante MO alimente le RCMC 4. En sortie de 4, à l'issue du reformage, la mixture MA est à une température de l'ordre de 925 °C et a une teneur résiduelle en oxygène d'environ 2 % molaire; cela correspond à un taux d'extraction d'oxygène dans le RCMC compris entre 71% et 84 % ; la chaleur disponible dans MA, complétée par celle d'une postcombustion utilisant un appoint de gaz de chauffe GC secondaire et un appoint d'air secondaire alimente le four de préchauffage 203 et permet de satisfaire l'ensemble des besoins de l'unité, à savoir notamment :

- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le RCMC 4,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le préreformeur,
- surchauffer de la vapeur avant son utilisation interne ou externe à l'unité,
- générer la vapeur,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à sa désulfuration,
- préchauffer de l'eau de chaudière.

La présence d'une postcombustion dont le fonctionnement utilisant du gaz de chauffe et de l'air secondaire est dissocié du RCMC permet de satisfaire

l'ensemble des besoins de préchauffage de l'unité et de contrôler le four de préchauffage 203 indépendamment du RCMC.

La Figure 4 présente une variante du module de préchauffage dans laquelle le RCMC 4 est alimenté directement avec tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie de la chambre de combustion 301 d'une turbine à gaz 302, sous une pression comprise entre 10 et 25 10^5 Pa abs., à une température comprise entre 871 et 1300 °C, ce gaz de combustion constituant une mixture oxydante MO contenant de 10 à 15 % molaire d'oxygène. Le RCMC 4 travaille dans ce cas sous pression. En sortie, la mixture oxydante appauvrie MA est à une pression comprise entre 9 et 24 10^5 Pa abs., à une température comprise entre 800 et 1200 °C et contient entre 2 et 7 % molaire d'oxygène, ce qui correspond à un taux d'extraction d'oxygène compris entre 30 et 87 %. La mixture oxydante appauvrie MA est alors détendue dans la turbine à gaz 302, couplée au compresseur d'air associé et à un générateur d'énergie électrique. L'effluent disponible en sortie de la turbine, sous une pression inférieure à 1.2 10^5 Pa abs., alimente le four de préchauffage 305, après addition d'une postcombustion utilisant le résiduaire combustible du module PSA, un appoint de gaz de chauffe secondaire et un appoint d'air secondaire. Cela permet de satisfaire l'ensemble des besoins de l'unité, à savoir notamment :

- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le RCMC 4,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le préreformeur,
- surchauffer de la vapeur avant son utilisation interne ou externe à l'unité,
- générer la vapeur,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à sa désulfuration,
- préchauffer de l'eau de chaudière.

La présence d'une postcombustion dont le fonctionnement utilisant du gaz de chauffe et de l'air secondaire est dissocié du RCMC permet de satisfaire l'ensemble des besoins de préchauffage de l'unité et de contrôler le four de préchauffage indépendamment du RCMC.

La Figure 5 présente une variante de l'unité de préchauffage dans laquelle la mixture oxydante MO alimentant le RCMC 4 est constituée de tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie d'une première chambre de combustion 401 sous une pression comprise entre 10 et 25 bars abs., à une température comprise entre 871 et 1100 °C, MO contenant de 10 à 15 % molaire d'oxygène. Cette première chambre de combustion est alimentée par un gaz de chauffe primaire et par de l'air de combustion prélevé au refoulement du compresseur 404 couplé à une turbine à gaz 403. En sortie du RCMC, la mixture appauvrie MA est à une pression comprise entre 9 et 24 bars abs., à une température comprise entre 800 et 1000 °C et contient entre 2 % et 7 % molaire d'oxygène, ce qui correspond à un taux d'extraction d'oxygène compris entre 30 et 87 %. La mixture appauvrie MA est alors surchauffée dans une deuxième chambre de combustion 402 à une température voisine de 1200 °C et détendue dans la turbine à gaz. L'effluent, disponible sous une pression inférieure à 1.2 bars abs. alimente le four de préchauffage 405, et après addition d'une postcombustion utilisant le résiduaire combustible du module PSA de l'unité, un appoint de gaz de chauffe secondaire et un appoint d'air secondaire, permet de satisfaire l'ensemble des besoins de l'unité, à savoir notamment:

- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le RCMC,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le préreformeur,
- surchauffer de la vapeur avant son utilisation interne ou externe à l'unité,
- générer la vapeur,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à sa désulfuration,
- préchauffer de l'eau de chaudière..

La présence d'une postcombustion dont le fonctionnement utilisant du gaz de chauffe et de l'air secondaire est dissocié du RCMC permet de satisfaire l'ensemble des besoins de préchauffage de l'unité et de contrôler le four de préchauffage indépendamment du RCMC.

La Figure 6 présente une variante de l'unité de préchauffage dans laquelle l'air alimentant l'unité de production de gaz de synthèse est de l'air enrichi en

oxygène, et est en particulier le résiduaire d'une unité de production d'azote, contenant entre 25 et 40 % molaire d'oxygène. Cet air enrichi, ou air primaire enrichi, est de préférence mis directement à disposition à une pression supérieure à $1.6 \cdot 10^5$ Pa abs. Il est préchauffé à environ 450 °C dans le four de préchauffage 501, est ensuite surchauffé dans une chambre de combustion 502 à une température préférentiellement de l'ordre de 1000°C par combustion directe de gaz de chauffe, constitué préférentiellement du résiduaire combustible du module PSA et d'un appoint du gaz de chauffe disponible sur le site et forme ainsi la mixture oxydante MO.

La mixture oxydante, qui présente une teneur en oxygène comprise entre 20 et 35 % molaire environ, alimente alors le RCMC. En sortie du RCMC, la mixture appauvrie est à une température de 915 °C et a une teneur résiduelle en oxygène d'environ 2 % molaire; cela correspond à un taux d'extraction d'oxygène dans le réacteur RCMC compris entre 90 et 95 %; la chaleur disponible dans la mixture appauvrie complétée par la chaleur provenant d'une postcombustion utilisant un appoint de gaz de chauffe secondaire et un appoint d'air secondaire permet de satisfaire l'ensemble des besoins de l'unité, à savoir notamment:

- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le RCMC,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à son entrée dans le préreformeur,
- surchauffer la vapeur avant son utilisation interne ou externe à l'unité,
- préchauffer l'air enrichi en sortie de l'unité de production d'azote,
- préchauffer le mélange d'hydrocarbures préalablement à sa désulfuration,
- préchauffer l'eau de chaudière.

La présence d'une postcombustion dont le fonctionnement utilisant du gaz de chauffe et de l'air secondaire est dissocié du RCMC permet de satisfaire l'ensemble des besoins de préchauffage de l'unité et de contrôler le four de préchauffage indépendamment du RCMC.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone mettant en œuvre:

- une étape (a) de pré-reformage d'un mélange d'hydrocarbures,

- une étape (b) de reformage, dans un réacteur catalytique à membrane céramique (RCMC), du mélange pré-reformé issu de (a) par une mixture oxydante contenant de l'oxygène pour obtenir du gaz de synthèse brut contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau, et une mixture appauvrie en oxygène,

- ainsi que des étapes de préchauffage des différents fluides mis en jeu,

caractérisé en ce que préalablement à l'étape (b), on porte la mixture oxydante à une température comprise entre 871°C et 1300°C, de préférence à une température de l'ordre de 1000°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures issu l'étape (a) est porté à une température inférieure d'au moins 111°C à celle de la mixture oxydante, préalablement à l'étape (b).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une étape de désulfuration du mélange d'hydrocarbures préalablement à l'étape (a).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures est désulfuré, après addition éventuelle d'hydrogène, à une température comprise entre 250°C et 450°C, de préférence à une température de 400°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée dans un réacteur catalytique à une température comprise entre 450 et 550°C, ledit réacteur étant de préférence du type adiabatique et le mélange d'hydrocarbures destiné à son alimentation étant de préférence préchauffé à une température de l'ordre de 500°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la mixture appauvrie en sortie de l'étape (b) est à une température inférieure à celle de la mixture oxydante alimentant l'étape (b).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la différence de température entre la mixture oxydante alimentant l'étape (b) et la mixture appauvrie est au moins égale à 75°C.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la température du mélange d'hydrocarbures avant l'étape (b) est comprise entre 550 et 670°C, de préférence 650°C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le gaz de synthèse brut en sortie de l'étape (b) est à une température comprise entre 800°C et 1100°C, et en ce que la température de la mixture appauvrie est inférieure à celle dudit gaz de synthèse.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des étapes de refroidissement, de séparation et/ou de purification, et/ ou de traitement du gaz de synthèse brut issu de l'étape (b).

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est obtenue par traitement d'un mélange gazeux oxygéné initial contenant de 10 à 50% molaire d'oxygène.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les moyens mis en œuvre pour transférer la chaleur lors de tout ou partie des étapes de préchauffage des différents fluides du procédé comprennent au moins un four de préchauffage utilisant la chaleur contenue dans la mixture appauvrie, et en ce que ledit four est également muni d'au moins une postcombustion.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la mixture oxydante est obtenue par préchauffage du mélange gazeux oxygéné initial par échange thermique avec la mixture appauvrie dans un four de préchauffage et/ou par combustion directe de gaz de chauffe dit primaire et appauvrissement dudit gaz oxygéné initial dans au moins une chambre de combustion.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le gaz oxygéné initial est tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie d'une turbine à gaz associée à l'unité, sous une pression inférieure à $2 \cdot 10^5$ Pa abs, et à une température comprise entre 500 et 600°C.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est tout ou partie du gaz de combustion disponible à la sortie de la chambre de combustion d'une turbine à gaz associée à l'unité, sous une pression

comprise entre 20 et 50 10^5 Pa abs., et à une température comprise entre 1100 et 1300°C.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la mixture appauvrie en sortie de l'étape b) alimente la turbine à gaz pour la co-production d'énergie électrique.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la mixture appauvrie en sortie de turbine à gaz alimente le four de préchauffage.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures pré-reformé alimente l'étape (b) à une pression ne différant de plus de 10% de la pression de la mixture oxydante alimentant ladite étape (b).

19. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la mixture oxydante alimentant l'étape (b) est formée par tout ou partie d'un premier gaz de combustion disponible à la sortie d'une première chambre de combustion alimentée par une première fraction de gaz combustible et par un gaz oxygéné, notamment de l'air de combustion disponible au refoulement du compresseur d'air d'une turbine associée à l'unité.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la mixture oxydante est disponible sous une pression comprise entre 20 et 50 10^5 Pa abs. et à une température comprise entre 871 et 1100°C.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le mélange pré-reformé alimente l'étape (b) à une pression qui ne diffère pas de plus de 10% de la pression de la mixture oxydante.

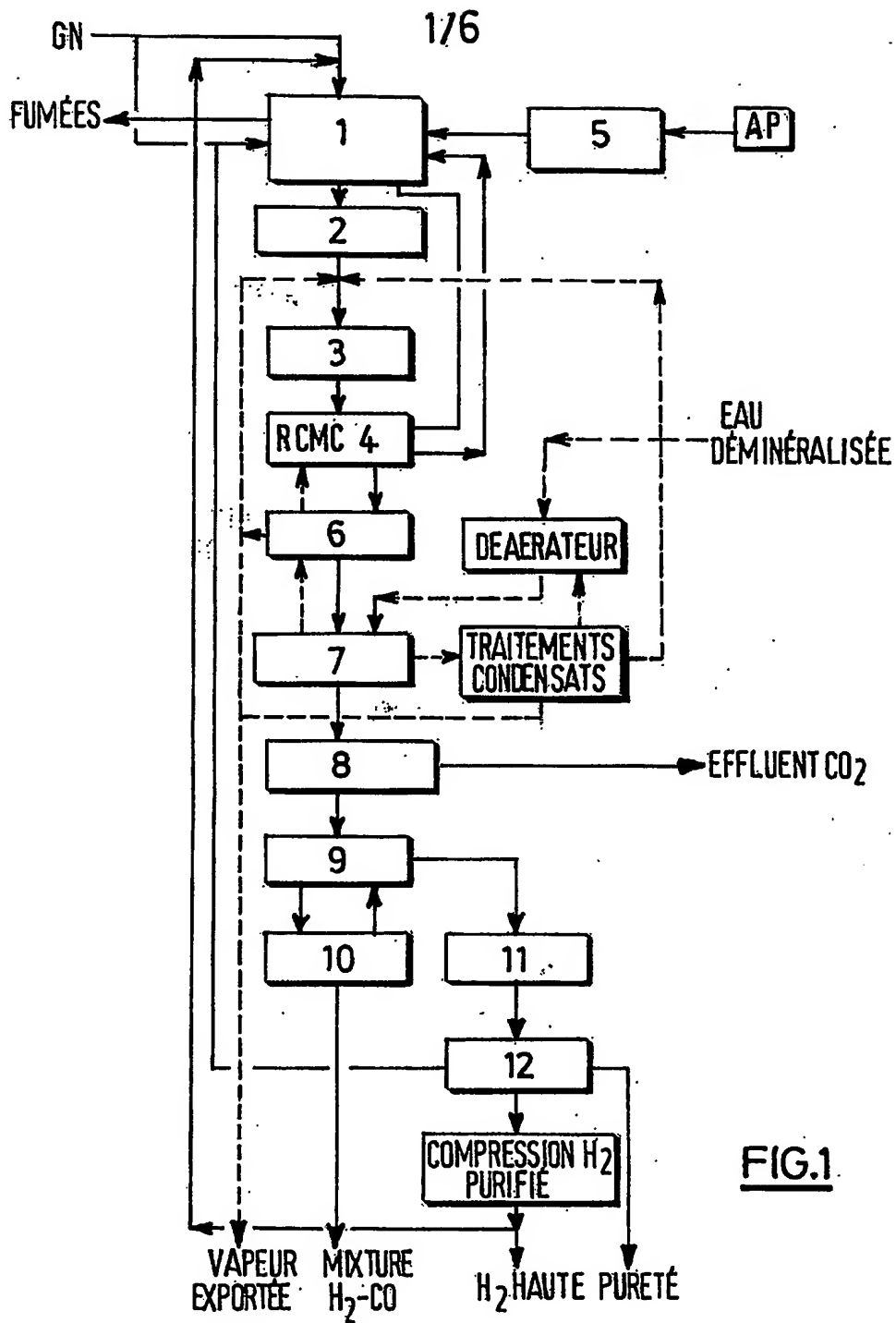
22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que la mixture appauvrie en sortie de (b) est mélangée avec la partie non utilisée du premier gaz de combustion pour constituer l'alimentation en gaz oxygéné d'une deuxième chambre de combustion alimentée également par une deuxième fraction de gaz combustible.

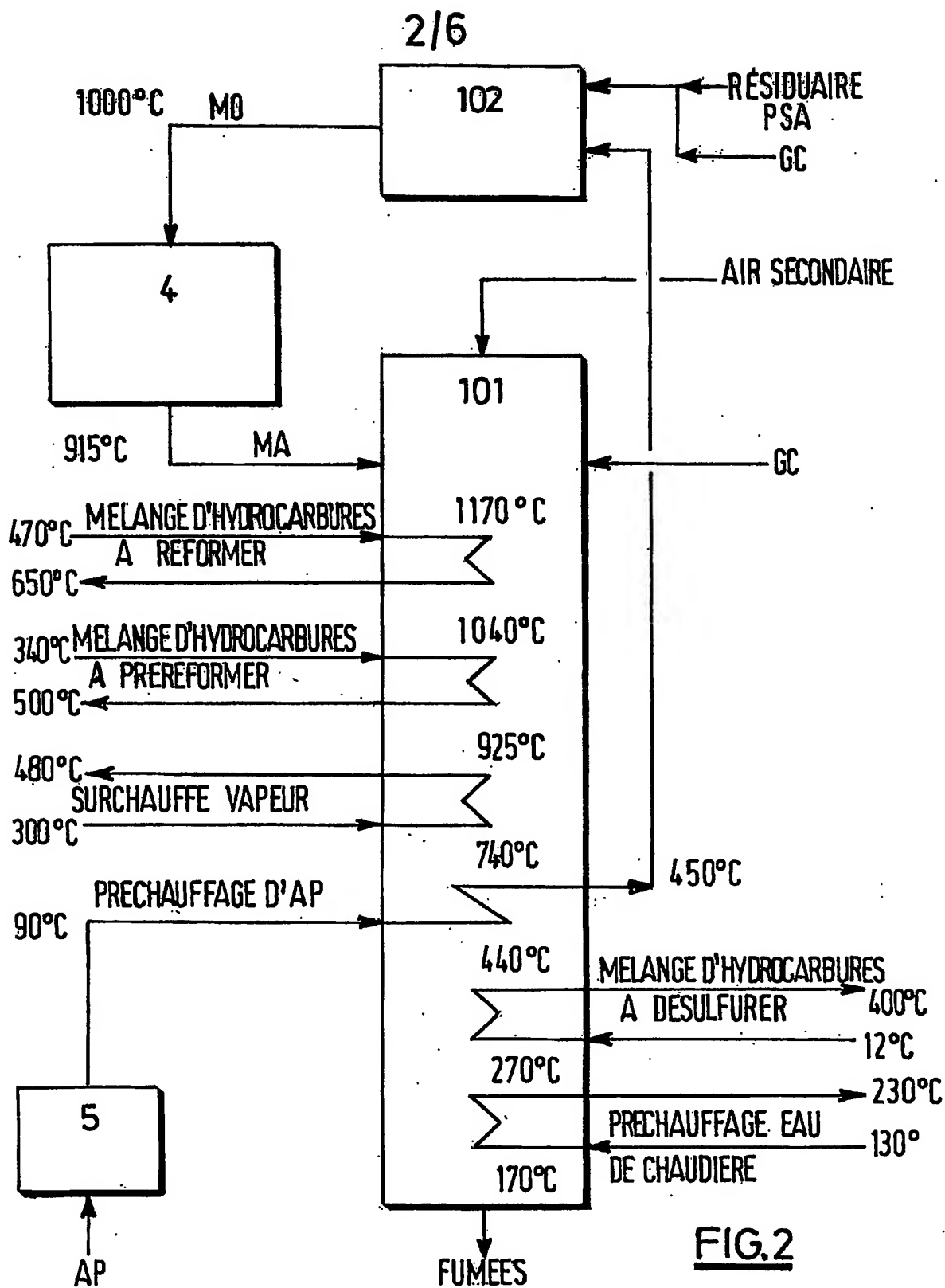
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le deuxième gaz de combustion issu de la deuxième chambre de combustion est disponible sous une pression comprise entre 20 et 50 10^5 Pa et à une température comprise entre 1100°C et 1300°C, indépendante de la température de fonctionnement du RCMC.

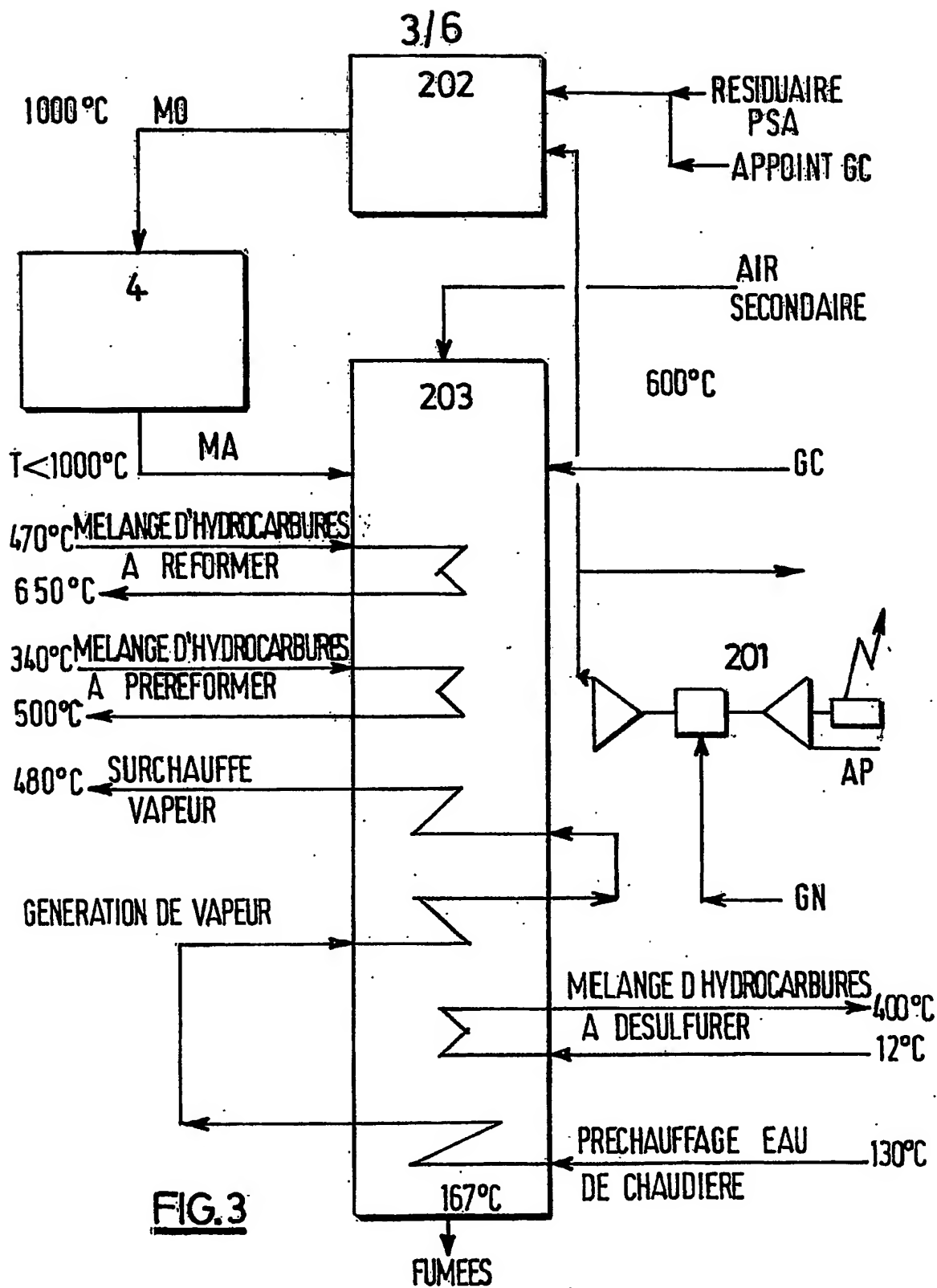
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le deuxième gaz de combustion issu de la deuxième chambre de combustion est préférentiellement détendu dans la turbine à gaz pour produire de l'électricité.

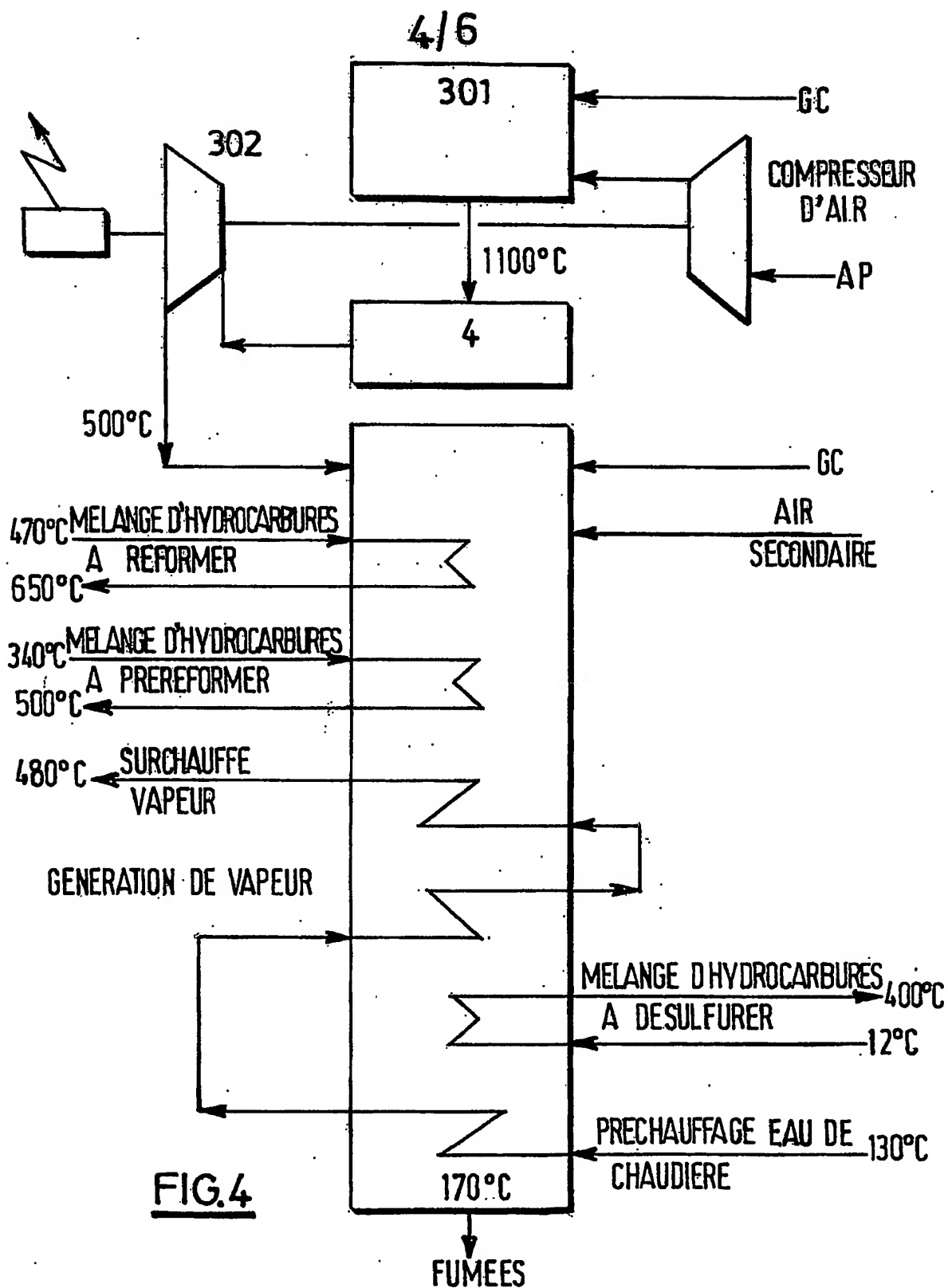
25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le gaz de combustion issu de la turbine à gaz alimente avantageusement le four de préchauffage.

26. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le gaz oxygéné initial est tout ou partie du gaz résiduaire d'une unité de production d'azote à partir d'air, contenant de 25 à 40% molaire d'oxygène, mis à disposition sous une pression supérieure à $1.6 \cdot 10^5$ Pa abs et à température ambiante.









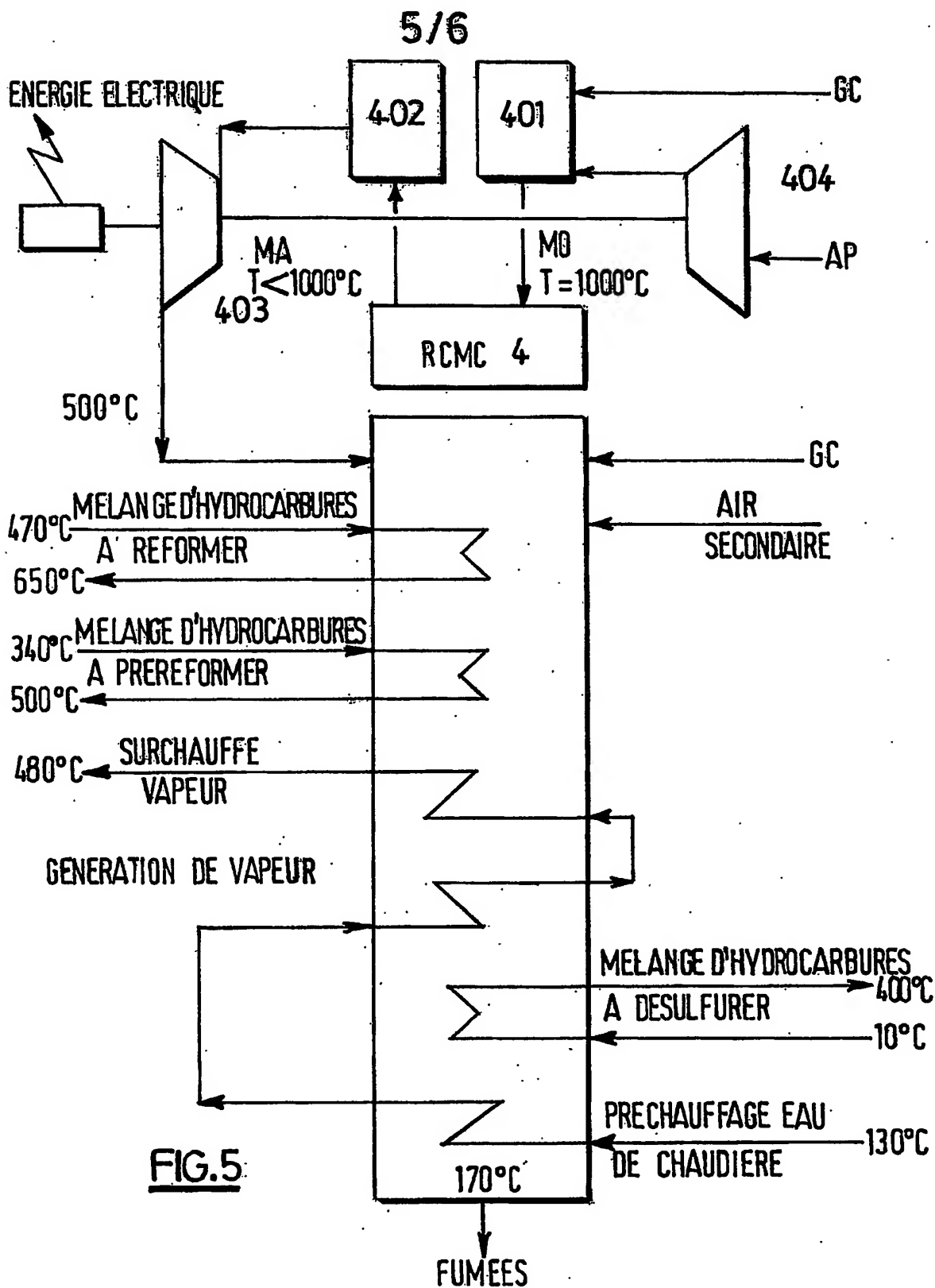
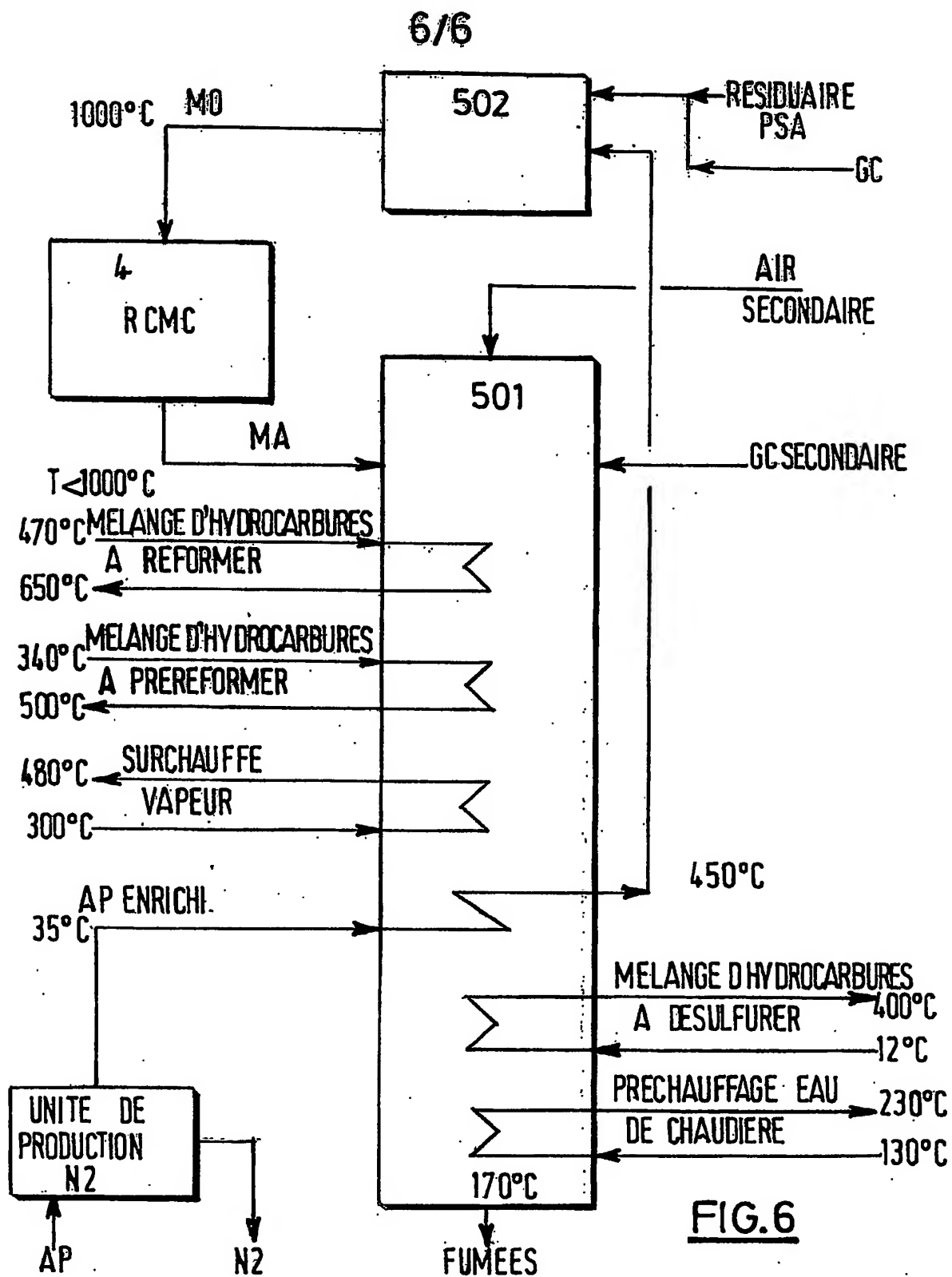


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/50121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/38 C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 926 097 A (AIR PROD & CHEM) 30 June 1999 (1999-06-30) cited in the application page 7, line 53 -page 9, line 19 page 10, line 9 - line 27 page 10, line 53 -page 11, line 17 figure 1 claims 1,5,6,8,9	1-5,7-14
A		15-26
X	WO 02 16015 A (DOORN RENE HENDRIK ELIAS VAN ;CAROLAN MICHAEL FRANCIS (US); CUTLER) 28 February 2002 (2002-02-28) claims 14-16,19 page 13, line 1 - line 8 -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2004

Date of mailing of the international search report

08/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/50121

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 2002/155061 A1 (GOTTSMANN CHRISTIAN FRIEDRICH ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) page 2, paragraph 16 -page 4, paragraph 27 figure 1</p> <p>-----</p>	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/50121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0926097	A	30-06-1999	US 6048472 A	11-04-2000
			US 6110979 A	29-08-2000
			AU 705847 B1	03-06-1999
			AU 708969 B1	19-08-1999
			CA 2256224 A1	23-06-1999
			CA 2256801 A1	23-06-1999
			DE 69811467 D1	27-03-2003
			DE 69811467 T2	20-11-2003
			DE 69817749 D1	09-10-2003
			EP 0926096 A1	30-06-1999
			EP 0926097 A1	30-06-1999
			ES 2192739 T3	16-10-2003
			ID 22187 A	16-09-1999
			NO 985962 A	24-06-1999
			NO 986046 A	22-03-2000
WO 0216015	A	28-02-2002	US 6492290 B1	10-12-2002
			AU 9550201 A	04-03-2002
			CA 2420337 A1	28-02-2002
			CN 1469772 T	21-01-2004
			WO 0216015 A1	28-02-2002
			EP 1317319 A1	11-06-2003
			NO 20030829 A	10-04-2003
US 2002155061	A1	24-10-2002	CA 2445484 A1	19-12-2002
			EP 1390291 A1	25-02-2004
			NO 20034752 A	18-12-2003
			WO 02100773 A1	19-12-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Donnée internationale No
PCT/FR 03/50121

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B3/38 C01B13/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 926 097 A (AIR PROD & CHEM) 30 juin 1999 (1999-06-30) cité dans la demande page 7, ligne 53 -page 9, ligne 19 page 10, ligne 9 - ligne 27 page 10, ligne 53 -page 11, ligne 17 figure 1 revendications 1,5,6,8,9	1-5,7-14
A	---	15-26
X	WO 02 16015 A (DOORN RENE HENDRIK ELIAS VAN ;CAROLAN MICHAEL FRANCIS (US); CUTLER) 28 février 2002 (2002-02-28) revendications 14-16,19 page 13, ligne 1 - ligne 8 ---	1
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Harf-Bapin, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/50121

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 2002/155061 A1 (GOTTZMANN CHRISTIAN FRIEDRICH ET AL) 24 octobre 2002 (2002-10-24) page 2, alinéa 16 -page 4, alinéa 27 figure 1</p> <p>-----</p>	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/50121

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0926097 A	30-06-1999	US 6048472 A	11-04-2000
		US 6110979 A	29-08-2000
		AU 705847 B1	03-06-1999
		AU 708969 B1	19-08-1999
		CA 2256224 A1	23-06-1999
		CA 2256801 A1	23-06-1999
		DE 69811467 D1	27-03-2003
		DE 69811467 T2	20-11-2003
		DE 69817749 D1	09-10-2003
		EP 0926096 A1	30-06-1999
		EP 0926097 A1	30-06-1999
		ES 2192739 T3	16-10-2003
		ID 22187 A	16-09-1999
		NO 985962 A	24-06-1999
		NO 986046 A	22-03-2000
WO 0216015 A	28-02-2002	US 6492290 B1	10-12-2002
		AU 9550201 A	04-03-2002
		CA 2420337 A1	28-02-2002
		CN 1469772 T	21-01-2004
		WO 0216015 A1	28-02-2002
		EP 1317319 A1	11-06-2003
		NO 20030829 A	10-04-2003
US 2002155061 A1	24-10-2002	CA 2445484 A1	19-12-2002
		EP 1390291 A1	25-02-2004
		NO 20034752 A	18-12-2003
		WO 02100773 A1	19-12-2002